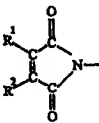
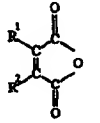
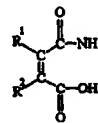




DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 73/12, 59/40, 18/67	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/11152 (43) Date de publication internationale: 19 mars 1998 (19.03.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01612</p> <p>(22) Date de dépôt international: 12 septembre 1997 (12.09.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/11134 12 septembre 1996 (12.09.96) FR</p> <p>(71) Déposant: CRAY VALLEY S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs: THEPOT, Philippe; 15, rue Ernest Renan, F-60140 Liancourt (FR). STRUB, Henri; 56, rue de la Chapelle Saint Jean, F-60700 Pont Sainte Maxence (FR).</p> <p>(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot, 16-20, avenue de l'Agent Sarre, Boîte postale n° 74, F-92703 Colombes Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, SG, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: COATING COMPOSITIONS POLYMERISABLE AND/OR CROSS-LINKABLE BY ULTRAVIOLET OR VISIBLE LIGHT</p> <p>(54) Titre: COMPOSITIONS DE REVETEMENT POLYMERISABLES ET/OU RETICULABLES PAR LA LUMIERE ULTRAVIOLETTE OU VISIBLE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>These compositions comprise at least one compound (A) containing double olefinic bonds depleted of electrons and at least one compound (B) containing double olefinic bonds enriched with electrons. The compound(s) (A) are selected among prepolymers comprising maleimide functions (f) consisting in the reaction products of at least one maleic anhydride (I), of at least one compound (II) having at least one -NH₂ function and at least one other function F: -OH, -NH₂, -NH-, -COOH, or -COOR³ or -OCOR³ (R³ = C₁-C₅ alkyl) and at least one chain forming compound (III) by polycondensation and/or polyaddition; (II) having been first reacted with (I) to open the maleic anhydride cycles, with formation of maleamic acid functions (f') which have then been at least partially re-closed by heat to produce N-substituted maleimids by groups functionalised by F; the chain having been formed by polycondensation and/or polyaddition of the N-substituted maleimide bearing the function F of compound(s) (III), of non aromatised products bearing a function F or not formed at the same time as said N-substituted maleimids, and of the maleic anhydride(s) (I) which could have been in excess after being, opened by the compound(s) (II); the functionalities and proportions of (II) and (III) having been selected so as to preclude a gelation of the reaction medium. In (a) (f), (I), and (f'), R¹, R² = H, C₁-C₁₂ alkyl or halogen.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(f')</p> </div> </div> <p>(57) Abrégé</p> <p>Ces compositions comprennent au moins un composé (A) contenant des doubles liaisons oléfiniques appauvries en électrons et au moins un composé (B) contenant des doubles liaisons oléfiniques enrichies en électrons. Le ou les composés (A) sont choisis parmi les prépolymères comportant des fonctions maléimide (f) consiste en le produit de réaction d'au moins un anhydride maléique (I), d'au moins un composé (II) ayant au moins une fonction -NH₂ et au moins une autre fonction F: -OH, -NH₂, -NH-, -COOH ou -COOR³ ou -OCOR³ (R³=alkyle en C₁-C₅) et au moins un composé (III) de formation de la chaîne par polycondensation et/ou polyaddition; (II) ayant d'abord réagi avec (I) pour ouvrir les cycles anhydride maléique, avec formation de fonctions acide maléamique (f) lesquelles ont été ensuite au moins partiellement re-closées par la chaleur pour donner des maléimides N-substitués par des groupements fonctionnalisés par F; la chaîne ayant été formée par polycondensation et/ou polyaddition du maléimide N-substitué portant la fonction F du ou des composés (III), de produits non cyclisés portant ou non une fonction F formés en même temps que lesdits maléimides N-substitués, et du ou des anhydrides maléiques (I) ayant pu se trouver en excès après leur ouverture par le(s) composé(s) (II); les fonctionnalités et proportions de (II) et (III) ayant été choisies de façon à exclure une gélification du milieu réactionnel. Dans (I), (II) et (f'), R¹, R² = H, alkyle en C₁-C₁₂ ou halogène.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITIONS DE REVÊTEMENT POLYMERISABLES ET/OU RÉTICULABLES
PAR LA LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE OU VISIBLE

La présente invention porte sur des compositions de revêtement polymérisables et/ou réticulables par la lumière ultraviolette ou visible, comprenant au moins un composé (A) contenant des doubles liaisons oléfiniques appauvries en électrons et au moins un composé (B) contenant des doubles liaisons oléfiniques enrichies en électrons.

Les maléimides sont des monomères intéressants en tant que composés à doubles liaisons appauvries en électrons dans des compositions de revêtement polymérisables par rayonnement, mettant en jeu à la fois des composés de ce type et des composés à doubles liaisons enrichies en électrons. Les maléimides sont d'autant plus intéressants dans ce type de composition qu'ils permettent, si par ailleurs on choisit convenablement les composés à doubles liaisons enrichies en électrons, de se passer d'un photoinitiateur, comme décrit dans US-A-5 446 073.

Cependant, la synthèse des maléimides est toujours difficile, ce qui rend ces composés coûteux, et, en conséquence, ce qui rend coûteuses les compositions dans lesquelles ils entrent.

Les maléimides disponibles de façon courante sur le marché (ceux dont la synthèse est la moins coûteuse) sont les maléimides N-substitués par des groupements aromatiques. De tels maléimides ne sont guère solubles, ce qui empêche de les utiliser dans un certain nombre de cas. De plus, les groupements aromatiques diminuent le caractère attracteur des maléimides qui les comportent, et absorbent une partie de la lumière ultraviolette.

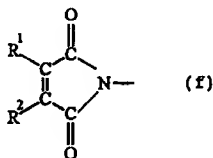
Par ailleurs, d'une façon générale, dans les compositions polymérisées, les maléimides monomères risquent, s'ils ne sont pas complètement polymérisés, de conduire à des problèmes de migration.

Etant à la recherche de nouveaux maléimides qui ne présentent pas l'ensemble des inconvénients qui viennent d'être indiqués, la Société Déposante a découvert une

- nouvelle classe de composés de type (A) qui consistent en des prépolymères comportant des fonctions maléimide, et qui offrent de nombreuses possibilités pour satisfaire aux exigences spécifiques des applications telles que le
- 5 revêtement des fibres optiques, le revêtement de substrats tels que le bois, le papier, le métal, le plastique, le verre qui requièrent des propriétés d'adhésion, de dureté, de flexibilité, d'élasticité, de résistance à l'abrasion, de résistance aux solvants, de tenue extérieure, ceci grâce à
- 10 la très grande flexibilité et à la versatilité du procédé de synthèse qui donne accès à une très large gamme de composés et qui permet de moduler la nature et la structure des chaînes polymères en fonction des propriétés désirées. D'autre part, cette nouvelle classe de composés (A) inclut
- 15 les maléimides aliphatiques, jusqu'ici difficilement accessibles, qui sont particulièrement intéressants dans des compositions de revêtement polymérisables par rayonnement mettant en jeu à la fois des composés à doubles liaisons appauvries en électrons et des composés à doubles liaisons
- 20 enrichies en électrons. Ainsi, on a découvert que, de façon surprenante, la réactivité d'une formulation dont le composé (A) est un prépolymère comportant des fonctions maléimide tel que défini ci-après est jusqu'à 10 fois plus importante que celle d'une même formulation dont le
- 25 composé (A) est un prépolymère similaire au précédent mais non fonctionnalisé par des groupements maléimides, et jusqu'à 6 fois supérieure à celle du même prépolymère non fonctionnalisé en mélange avec un maléimide monomère disponible commercialement.
- 30 Autrement dit, un revêtement de la nouvelle formulation conduit à un film non-collant en un laps de temps jusqu'à 10 fois plus court qu'avec ces formulations de référence.
- 35 La présente invention a donc d'abord pour objet des compositions polymérisables et/ou réticulables telles que définies ci-dessus, caractérisées par le fait que le ou

3

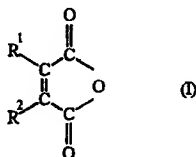
les composés (A) sont choisis parmi les prépolymères comportant des fonctions maléimide (f) :



5 où R¹ et R² représentent chacun indépendamment H, alkyle en C₁-C₁₂ ou halogène,

et consistant en les produits de réaction :

- d'au moins un anhydride maléique de formule (I) :



10 dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus;

- d'au moins un composé (II) comportant au moins une fonction -NH₂ et au moins une autre fonction F choisie parmi -OH, -NH₂, -NH-, -COOH, -C(=O)-R³ ou -O-C(=O)-R³, R³

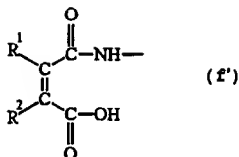
15

représentant un reste alkyle en C₁-C₅ ;

- d'au moins un composé (III) de formation de la chaîne du prépolymère par polycondensation et/ou polyaddition,

le(s) composé(s) (II) ayant d'abord réagi avec le ou les
20 anhydrides maléiques (I) pour ouvrir les cycles anhydride maléique, avec formation de fonctions acide maléamique (f') :

4



- lesquelles ont été ensuite au moins partiellement refermées sous l'action de la chaleur pour donner des maléimides N-substitués par des groupements fonctionnalisés par une fonction F,
- la chaîne desdits prépolymères ayant été formée par polycondensation et/ou polyaddition :
- du maléimide N-substitué formé portant la fonction F ;
 - du ou des composés (III) ;
 - des produits non cyclisés portant ou non une fonction F formés en même temps que lesdits maléimides N-substitués ;
 - du ou des anhydrides maléiques (I) ayant pu se trouver en excès après leur ouverture par le(s) composé(s) (II) ;
- les fonctionnalités du ou des composé(s) (III) étant choisies pour permettre la constitution de la chaîne avec le greffage desdits maléimides N-substitués sur la chaîne directement par leur fonction F lorsque celle-ci est au moins l'une parmi -OH, -NH₂, -NH- et COOH, ou bien après transestérification des fonctions F lorsque celles-ci sont -COOR³ ou -OCOR³ pour permettre la condensation ou l'addition dudit maléimide N-substitué sur la chaîne, les fonctionnalités et proportions des composés (II) et (III) ayant été choisies de façon à exclure une gélification du milieu réactionnel.

- Dans le prépolymère (A), le(s) composé(s) (II) a (ou ont) généralement réagi avec le (ou les) anhydride(s) (I) dans des conditions stoechiométriques ou sensiblement stoechiométriques ou en excès du (ou des) anhydride(s) (I) par rapport au(x) composé(s) (II).

De préférence, l'anhydride de formule (I) est l'anhydride maléique.

Les composés (II) sont notamment choisis parmi les composés des formules $H_2N-A-OH$, $H_2N-A-COOH$,
 5 $H_2N-A-COOR^3$, $H_2N-A-O-C(=O)-R^3$ et $H_2N-A-NH_2$, dans lesquelles A

représente un reste alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ou un reste arylène, ces restes pouvant être interrompus par
 10 des atomes d'oxygène ou de soufre, ou par des groupements $-NR^4-$, R^4 représentant hydrogène ou alkyle.

A titre d'exemples de ces composé(s) (II), on peut citer :

- les aminoalcools, tels que l'éthanolamine, la
 15 propanolamine, l'isopropanolamine, le 2-(2-aminoéthoxy)-éthanol, la N-(2-aminoéthyl)éthanolamine ;
- les aminoacides, tels que la valine, l'acide p-aminobenzoïque, l'alanine, l'acide 2-aminohexanoïque, l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 7-aminoheptanoïque, l'acide
 20 2-aminoisobutyrique ;
- les esters méthyliques ou éthyliques des aminoacides ci-dessus ;
- les esters des acides carboxyliques en C_2-C_5 , tels que l'acide acétique, avec les aminoalcools ci-dessus ;
- 25 - les diamines, telles que l'éthylènediamine, la 2-méthyl-1,5-pentaméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la 5-méthyl-nonaméthylènediamine, la décaméthylènediamine,
 30 l'isophoronediamine, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-amino-5-éthylcyclohexyl)méthane, le 1,2-bis(4-aminocyclohexyl)éthane, le 2,2'-bis(4-amino-cyclohexyl)propane, le 2,2'-bis(3-méthyl-4-amino-cyclohexyl)propane, la 4,7-dioxadécane-1,10-diamine, la
 35 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine, la 4,7,10-trioxa-tridécane-1,13-diamine ; et

- les di- ou triamines polyoxyéthylénées et/ou polyoxypropylénées commercialisées sous la dénomination de Jeffamine®.

On peut également citer des composés (II)
5 trifonctionnels tels que la L-sérine, l'acide 3-hydroxy 4-amino benzoïque et l'acide 3-amino 4-hydroxy benzoïque et d'autres triamines telles que la N-(2-aminoéthyl)-1,2-éthanediamine et la N-(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine.

Lorsque le maléimide N-substitué comporte une
10 fonction F qui est -OH, -NH₂ ou -NH-, les composés (III) sont notamment :

- au moins un polyacide et/ou au moins un anhydride cyclique ; et
- au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou
15 polyfonctionnel, une polyamine et un polyisocyanate ; ou
- au moins un polyisocyanate ; et
- éventuellement au moins l'un parmi un polyol, un époxy
20 mono- ou polyfonctionnel, un polyacide et/ou un anhydride cyclique et une polyamine.

Lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est -COOH, les composés (III) sont notamment :

- 25 - au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou polyfonctionnel ou une polyamine ; et
- éventuellement un polyacide et/ou un anhydride cyclique ou un polyisocyanate ; ou
- au moins un polyisocyanate ; et
- 30 - éventuellement au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou polyfonctionnel, un polyacide et/ou un anhydride cyclique et une polyamine.

Lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est $\begin{array}{c} \text{-C-O-R}^3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$, les composés (III) sont

- 5 notamment :
- au moins un composé permettant la transestérification, comportant une fonction -OH et au moins une autre fonction choisie parmi -OH, -NH- et -COOH ; et
 - 10 - dans le cas où cette autre fonction est -OH ou -NH-, les composés (III) tels que définis ci-dessus dans le cas où le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est -OH, -NH₂ ou -NH- ; et
 - dans le cas où cette autre fonction est -COOH, les composés (III) tels que définis ci-dessus dans le cas
 - 15 où le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est -COOH.

Lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est $\begin{array}{c} \text{-O-C-R}^3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$, les composés (III) sont

- 20 notamment :
- au moins un composé permettant la transestérification, comportant une fonction acide et au moins une autre fonction choisie parmi -OH, -NH- et -COOH ; et
 - 25 - dans le cas où cette autre fonction est -OH ou -NH-, les composés (III) tels que définis ci-dessus dans le cas où le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est -OH, -NH₂ ou -NH- ; et
 - dans le cas où cette autre fonction est -COOH, les composés (III) tels que définis ci-dessus dans le cas
 - 30 où le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est -COOH.

Les polyols en tant que composés (III) sont, de préférence, des diols ou des triols, des polyols de 35 fonctionnalité supérieure (pentaérythritol par exemple) pouvant cependant être présents en petites quantités. Comme

diols ou triols, on peut citer le propylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol, le triéthylène glycol, le tripropylène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le triméthylol propane, le 1,6-hexane diol, le 1,4-cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 2-méthyl-1,3-propane diol, le 2-butyl-2-éthyl-1,3-propane diol, le 1,2-bis(hydroxyéthyl)cyclohexane, la 4'-(2-hydroxyéthoxy)-2,2-diméthyl-2-hydroxyacétophénone, le 2,2-diméthyl-3-hydroxypropyl-2,2-diméthyl-3-hydroxy propionate et le dibromonéopentylglycol, ainsi que les polyéther polyols, les polyester polyols, les polyuréthane polyols de masse moléculaire moyenne en poids notamment comprise entre 200 et 1000. Des monoalcools peuvent éventuellement être ajoutés en petites quantités.

Les composés époxy en tant que composés (III) sont généralement des mono- et diépoxy parmi lesquels on peut citer l'épichlorhydrine, le 7-oxabicyclo[4.1.0]-heptane, le 3,4-époxy cyclohexylméthyl 3,4-époxy cyclohexane carboxylate, le diglycidyl éther de bisphénol A, le 1,2-époxydécané, le 3,3,3-trichloropropylène oxyde et l'allyl glycidyl éther.

Les polyisocyanates en tant que composés (III) sont surtout des diisocyanates, tels que le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le triméthylhexaméthylène diisocyanate, le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le pentaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, le 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-1,6-diisocyanate, le triphénylméthane-4,4',4"-triisocyanate, le polyméthylène polyphénylisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le p-phénylène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le naphtalène-1,4-diisocyanate, le diphénylène-4,4'-diisocyanate, le 3,3'-bi-tolylène-4,4'-diisocyanate, le 1,4-cyclohexylène diméthylène diisocyanate, le xylylène-1,4-diisocyanate, le xylylène-1,3-diisocyanate, le cyclohexyl-1,4-diisocyanate et le 3,3'-diméthyl-diphénylméthane-4,4'-diisocyanate, ainsi que les

prépolymères de type polyurée ou polyuréthane à terminaisons isocyanate, généralement de faible masse moléculaire, tels que les condensats de polyols et/ou de polyamines avec un excès de polyisocyanate ; et les polyisocyanates qui
5 contiennent, dans leur molécule, un cycle isocyanurate et les biurets à fonctions terminales isocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanates qui contiennent dans leur molécule le cycle isocyanurate, on peut citer les trimères de l'hexaméthylène diisocyanate
10 commercialisés par la Société RHÔNE-POULENC sous la dénomination TOLONATE HDT, le tris [1-(isocyanatométhyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane]isocyanurate commercialisé par la Société HULS sous la dénomination VESTANAT T 1890/100.

A titre d'exemple de biurets, on peut citer le
15 biuret du diisocyanato-1,6-hexane commercialisé par la Société BAYER sous la dénomination DESMODUR N100.

Comme exemples de polyacides en tant que composés (III), on peut citer principalement les diacides, tels que les acides maléique, fumarique, chloromaleïque,
20 citraconique, métaconique, itaconique, tétraconique, orthophtalique, isophtalique, téréphtalique, succinique, méthylsuccinique, adipique, sébacique, tétrabromophtalique, tétrachlorophtalique, glutarique, pimélique, pyromellitique ou similaires.

Les anhydrides cycliques en tant que composés (III) sont choisis parmi l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride trimellitique, l'anhydride pyromellitique, l'anhydride tétrahydroptalique, l'anhydride hexahydroptalique, les anhydrides chlorés tels
30 que l'anhydride chlorendique, l'anhydride tétrachlorophtalique et l'anhydride tétrabromophtalique, l'anhydride méthyltétrahydroptalique, l'anhydride nadique, l'anhydride méthyl nadique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, et l'anhydride glutarique. On cite
35 plus particulièrement l'anhydride maléique ou l'anhydride succinique. Un anhydride comportant un fragment photoinitiateur, tel que le dianhydride de l'acide

3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, peut être utilisé dans certaines applications.

Les polyamines en tant que composés (III) sont, de préférence, des diamines telles que l'éthylène diamine, la
5 2-méthyl-1,5-pentaméthylène diamine, la triméthylhexane-1,6-diamine, l'hexaméthylènediamine, la 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylènediamine, la 5-méthyl-nonaméthylènediamine, la décāméthylènediamine,
10 l'isophoronediamine, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-amino-5-éthylcyclohexyl)-méthane, le 1,2-bis(4-aminocyclohexyl)éthane, le 2,2'-bis(4-aminocyclohexyl)-propane et le 2,2'-bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)propane.

Des exemples de composés (III) permettant la transestérification, comportant un fonction OH et au moins une autre fonction choisie parmi -OH, -NH- et COOH, sont
l'acide 2-hydroxybenzène acétique, l'acide parahydroxy benzoïque, l'acide métahydroxy benzoïque, l'acide 2-hydroxy
20 3-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 4-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 5-méthyl benzoïque, le 2-(butylamino)-éthanol, le 2-(cyclohexylamino)éthanol, le 2-(phénylamino)-éthanol, la 3-hydroxypipéridine, la 4-hydroxypipéridine, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, le triéthylène
25 glycol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 2-butyl 2-éthyl 1,3-propanediol et le 1,2-bis(hydroxyéthyl)cyclohexane.

Des exemples de composés (III) permettant la transestérification, comportant une fonction acide et au
30 moins une autre fonction choisie parmi -OH, -NH- et -COOH, sont l'acide 2-hydroxybenzène acétique, l'acide parahydroxy benzoïque, l'acide métahydroxy benzoïque, l'acide 2-hydroxy 3-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 4-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 5-méthyl benzoïque, la N-méthyl glycine,
35 l'acide 2-méthylamino benzoïque, l'acide orthophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique,

l'acide pimélique, l'acide sébacique, l'acide tétrabromophtalique et l'acide tétrachlorophtalique.

La masse moléculaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) des prépolymères (A) peut être comprise entre 350 et 5000, notamment entre 500 et 3000 (mesurée par GPC, étalonnage avec le polystyrène). Par ailleurs, lesdits prépolymères peuvent comporter 0,02 à 5 moles de groupements maléimide, notamment 0,05 à 2 moles de groupements maléimide, par kg de prépolymère.

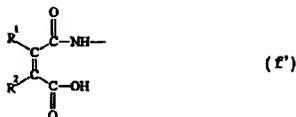
10 En outre, après leur formation, les fonctions acides terminales des prépolymères (A) peuvent avoir réagi avec un composé monoépoxy pour régler l'indice d'acide desdits prépolymères, en particulier à une valeur inférieure à 5 mg KOH/g.

15 Pour préparer les prépolymères (A) tels que définis ci-dessus, on peut faire réagir au moins un composé (I), au moins un composé (II) et au moins un composé (III), lesdits composés (I), (II) et (III) étant tels que définis ci-dessus, dans des conditions permettant au(x)
20 composé(s) (II) de réagir d'abord avec l'anhydride maléique (I) pour ouvrir les cycles anhydride maléique, des fonctions acide maléamique se formant par ouverture de ces cycles anhydride maléique par la fonction amine primaire du composé (II), puis étant refermées au moins partiellement en
25 cycles maléimide, par chauffage, les maléimides ainsi formés réagissant avec le ou les composés (III) et la chaîne dudit prépolymère étant formée par des réactions de polycondensation et/ou de polyaddition mettant en jeu le ou les composés (III) et/ou, dans le cas où il resterait de
30 l'anhydride maléique en excès après ouverture de (I) par (II), ledit excès d'anhydride maléique (I), les produits non cyclisés entrant également dans la composition de la chaîne, les fonctionnalités et proportions des composés (II) et (III) ayant été choisies de façon à exclure une gélification
35 du milieu réactionnel.

Conformément à un premier mode de réalisation de ce procédé,

molecular weight
balancing

- dans une première étape, on fait réagir en milieu solvant polaire, dans des conditions stoechiométriques ou sensiblement stoechiométriques, au moins un anhydride maléique (I) avec au moins un composé (II) pour ouvrir les cycles anhydride ;
 - dans une deuxième étape, après évaporation dudit solvant polaire et, le cas échéant, après ajout au milieu réactionnel d'au moins un polyacide et/ou un anhydride cyclique en tant que composé (III) on conduit une réaction de cyclisation par chauffage du milieu réactionnel issu de la première étape, ladite cyclisation refermant au moins partiellement les cycles anhydride maléique ouverts à l'étape précédente pour donner un produit de cyclisation au moins partielle comportant, si l'on a opéré en l'absence d'anhydride cyclique (III), des maléimides N-substitués par des groupements fonctionnalisés, selon le(s) composé(s) (II) utilisé(s), par $-OH$ ou $-COOH$ ou $-C-O-R^3$ ou $-O-C-R^3$ ou $-NH_2$ ou $-NH-$, ou bien, si l'on a opéré en présence d'anhydride cyclique (III), des maléimides N-substitués par des groupements fonctionnalisés par $-COOH$ ou $-C-O-R^3$ ou $-O-C-R^3$ avec formation du diacide correspondant audit anhydride cyclique (III), le cas échéant en mélange avec l'excès d'anhydride (III) ou (I) n'ayant pas réagi ; et
 - dans une troisième étape, on engage ledit produit de cyclisation au moins partielle dans une réaction de polycondensation et/ou de polyaddition avec au moins un composé (III) tel que défini ci-dessus.
- A la première étape, les cycles anhydride maléique sont ouverts par au moins une partie des fonctions $-NH_2$, $-NH-$ ou OH du ou des composés (II), l'ouverture par les fonctions $-NH_2$ conduisant à des fonctions acide maléamique (f') :



Suivant le type de composé (II) utilisé, on peut obtenir l'ouverture d'un ou plusieurs cycles anhydride maléique par ledit composé (II). Les fonctions COOH ou COOR³ ou -OCOR³ de (II), le cas échéant présentes, restent libres.

Cette première étape est généralement conduite à une température de 0 à 80°C, notamment de 0 à 20°C, pendant un laps de temps de 1 à 10 heures, notamment de 1 à 3 heures, dans un solvant polaire, tel que l'acétone, l'éthanol, le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane, la cyclohexanone, le dioxanne, la méthyléthylcétone et l'acétate d'éthyle.

Avant de démarrer la deuxième étape (cyclisation au moins partielle), sauf si l'on garde le même solvant, on élimine généralement par évaporation le solvant polaire de la première étape, ce dernier pouvant être avantageusement recyclé. Ladite cyclisation est avantageusement conduite en présence d'au moins un catalyseur de cyclisation, lequel est généralement choisi parmi les sels de métaux tels que le nitrate, le chlorure, le bromure, le sulfate et l'acétate de magnésium, le nitrate, le chlorure, le bromure et l'acétate de lithium, le nitrate, le chlorure et l'acétate de manganèse (II), le nitrate, le chlorure, le bromure, le sulfate et l'acétate de cobalt (II), ainsi que les sels de zinc de l'acide maléamique.

Dans le cas où la deuxième étape est conduite en présence d'anhydride cyclique [(III) et/ou un excès de (I)], on opère généralement à une température de 40 à 160°C, notamment de 80 à 120°C, pendant un laps de temps de 0,5 à 10 heures, notamment de 1 à 6 heures, dans un solvant aprotique, tel que le toluène et le xylène. On peut

également travailler en l'absence de solvant, l'excès d'anhydride pouvant être considéré comme servant de solvant.

Dans le cas où la deuxième étape est conduite en l'absence d'anhydride, on opère généralement à une
5 température de 40 à 160°C, notamment de 80 à 110°C, pendant un laps de temps de 0,5 à 10 heures, notamment de 3 à 7 heures, dans un solvant de l'acide amique obtenu à la première étape. On peut citer l'éthanol et le méthanol.

Le solvant qui serait utilisé à cette étape est
10 ensuite généralement évaporé et peut également être avantageusement recyclé.

Les réactions de polycondensation et/ou de polyaddition de la troisième étape sont des réactions classiques bien connues de l'homme du métier :

- 15 - Dans le cas d'une polycondensation avec au moins un polyol ou un époxy et, le cas échéant avec au moins un polyacide ou un anhydride, cette étape peut être conduite à une température de 150 à 250°C, le cas
20 échéant en présence d'au moins un catalyseur d'estérification, tel que, par exemple, le titanate de tétrabutyle, le zirconate de tétrabutyle, le naphténate de zirconium, des mélanges d'oxalate d'étain et d'acétate de sodium, le chlorure stanneux, le chlorure stannique, l'oxyde de dibutylétain, l'hydroxyde de
25 tributylétain et l'acide butyl stannique et, le cas échéant, en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation radicalaire, tel que l'hydroquinone et ses dérivés, tels que l'éther monométhylrique de l'hydroquinone, la triméthyl-hydroquinone, la quinone
30 et ses dérivés, tels que la toluhydroquinone, la monohydroquinone de tertibutyle, le paratertibutylcatéchol, la phénothiazine, les N,N-dialkylhydroxyamines, le nitrobenzène, le ditertibutylcatéchol, la p-phénolaniline, le di-(2-
35 éthylhexyl)-octylphényl phosphite, le 2,5-ditertibutyl-4-hydroxytoluène, le naphténate de

cuire, le bleu de méthylène et leurs mélanges. Habituellement, le catalyseur ou le mélange de catalyseurs est présent à raison de 0,01 à 0,2% environ en poids du mélange réactionnel, et l'inhibiteur ou le mélange d'inhibiteurs est présent à raison de 0,01 à 0,2% environ en poids du mélange réactionnel. Le début de la réaction est généralement effectué à la pression atmosphérique, la fin étant conduite le cas échéant sous pression réduite.

5 mélange d'inhibiteurs est présent à raison de 0,01 à 0,2% environ en poids du mélange réactionnel. Le début de la réaction est généralement effectué à la pression atmosphérique, la fin étant conduite le cas échéant sous pression réduite.

10 - Dans le cas d'une réaction avec un polyisocyanate et, le cas échéant, avec au moins un polyacide et/ou un polyol et/ou un époxy, un anhydride pouvant être présent si un polyol est également présent, cette troisième étape peut être conduite à une température de 15 20 à 200°C, la réaction d'addition du polyacide avec le polyisocyanate pouvant être réalisée en présence d'un catalyseur, tel que la triéthylamine, la benzyldiméthylamine, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, le cyanure de potassium ou de sodium, la réaction 20 d'addition du polyol avec le polyisocyanate pouvant être réalisée en présence d'un catalyseur, tel que la triéthylamine, le naphtéate de cobalt, le chlorure stanneux, le chlorure stannique, l'hydroxyde de tributylétain, l'oxyde de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le tétrabutylétain.

25

Dans le cas où la deuxième étape est conduite en présence d'anhydride [(III) ou excès de (I)], on peut à la troisième étape ajouter un polyisocyanate et/ou un polyol, avec éventuellement un polyacide (III) ; dans le cas où la deuxième étape est conduite en l'absence d'anhydride, on peut à la troisième étape ajouter soit un polyisocyanate seul, soit un polyisocyanate et un polyol et/ou un polyacide.

35 S'il y a des réactions d'estérification (acide + alcool) et des réactions d'addition, les réactions d'estérification sont effectuées d'abord entre 150 et

250°C, puis les réactions d'addition (isocyanate + alcool ou acide), à des températures inférieures à 150°C.

Par ailleurs, dans une étape préliminaire, on peut
 5 protéger la double liaison $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$ de l'anhydride (I) par réaction avec un agent protecteur choisi parmi le furane,
 10 les dérivés du furane, le cyclopentadiène, les dérivés du cyclopentadiène, le furane et le cyclopentadiène étant préférés, la déprotection ayant lieu à partir de la deuxième étape sous l'action de la chaleur.

Le procédé conforme à ce mode de réalisation est
 15 donc un procédé "one-pot", ne nécessitant pas d'isoler les produits réactionnels après chaque étape, la seule mesure à prendre le cas échéant après les première et seconde étapes étant l'évaporation du solvant.

Conformément à un second mode de réalisation de ce
 20 procédé,

- dans une première étape, on fait réagir, en milieu solvant polaire, à une température de 20 à 150°C, notamment entre 80 et 130°C, au moins un anhydride maléique (I) avec au moins un composé (II), le(s)
 25 composé(s) (I) étant en excès stoechiométrique par rapport au(x) composé(s) (II), pour former un produit de cyclisation partielle comprenant des maléimides N-substitués fonctionnalisés par $-COOH$ ou $-C(=O)-R^3$ ou
 30 $-O-C(=O)-R^3$, des produits d'ouverture de(s) anhydride(s) (I), le diacide correspondant à l'anhydride (I), le
 35 cas échéant en mélange avec l'excès d'anhydride (I) ; et

- dans une deuxième étape, on engage ledit produit de cyclisation partielle dans une réaction de polycondensation et/ou de polyaddition avec au moins un composé (III) tel que défini ci-dessus.

5 Conformément à un troisième mode de réalisation de ce procédé, on fait réagir au moins un composé (I), au moins un composé (II) et au moins un composé (III) choisi parmi les polyols, les époxy et les polyamines, et éventuellement les polyacides et les anhydrides cycliques, en l'absence de
10 solvant, avec un excès stoechiométrique du (ou des) composé(s) (I) par rapport au(x) composé(s) (II), à une température de 180°C-200°C que l'on atteint par paliers ou directement ou progressivement, en éliminant le cas échéant l'eau de condensation, puis, le cas échéant, on porte le
15 mélange à une température inférieure à 160°C, on ajoute au moins un polyisocyanate (III) et on conduit la réaction alcool/isocyanate à cette température.

Conformément à un quatrième mode de réalisation de ce procédé, on fait réagir au moins un composé (I) et au
20 moins un composé (II), avec un excès stoechiométrique du (ou des) composé(s) (I) par rapport au(x) composé(s) (II), en l'absence de solvant, à une température de 20-150°C pendant 1 à 3 heures, puis on ajoute un composé (III) choisi parmi les polyols, les époxy et les polyamines, et éventuellement
25 les polyacides et les anhydrides cycliques, et l'on porte le milieu réactionnel à une température de 180°C-200°C que l'on atteint par paliers ou directement ou progressivement, en éliminant le cas échéant l'eau de condensation, puis, le cas échéant, on porte le mélange à une température inférieure à
30 160°C, on ajoute au moins un polyisocyanate (III) et on conduit la réaction alcool/isocyanate à cette température.

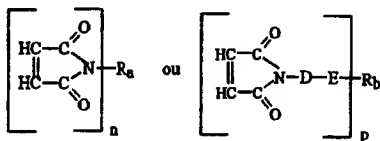
Conformément à un cinquième mode de réalisation de ce procédé, on fait réagir au moins un composé (I), au moins un composé (II), et comme composés (III), au moins un
35 polyisocyanate et au moins un polyacide, et éventuellement au moins l'un parmi un polyol, un époxy et une polyamine, en

l'absence de solvant, avec un excès stoechiométrique des (ou des) composé(s) (I) par rapport au(x) composé(s) (II), à une température inférieure à 160°C.

Les procédés conformes à ces deuxième à cinquième modes de réalisation sont également de type "one-pot".

Le cas échéant, une étape supplémentaire est effectuée afin de réduire l'indice d'acide de certains prépolymères à une valeur par exemple inférieure à 5 mg KOH/g par addition d'un monoépoxy dans des conditions bien connues de l'homme du métier, généralement de l'ordre de 110 à 150°C, afin que ce monoépoxy réagisse avec les groupements carboxyliques résiduels du prépolymère.

La composition selon l'invention peut facultativement comprendre également au moins un composé (A') choisi parmi les maléimides N-substitués, de formule :



avec :

- R_a , R_b = groupement hydrocarboné mono à tétravalent, aliphatique, aromatique ou à structure mixte aliphatique-aromatique ;
- n , p = 1 à 4 ;
- D est un reste alkylène, arylène, alkylarylène ou arylalkylène ; et
- E est une liaison ester (COO ou OCO) ou une liaison uréthane (OCNH).



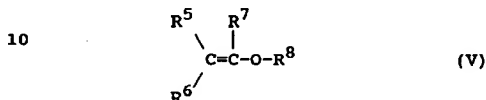
Des exemples de ces maléimides avec $n=1$ et R_a = alkyle notamment en C_1 - C_{12} , aryle, arylalkyle ou alkylaryle,

notamment en C₆-C₁₂, sont le N-éthylmaléimide, le N-isopropylmaléimide, le N-n-butylmaléimide, le N-isobutylmaléimide, le N-tert.-butylmaléimide, le N-n-octylmaléimide, le N-cyclohexylmaléimide, le

5 N-benzylmaléimide, et le N-phénylmaléimide.

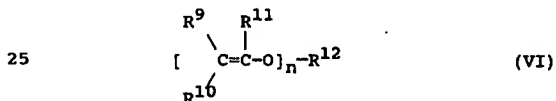
Le ou les composés (B) entrant dans la composition selon l'invention sont avantageusement choisis parmi :

- les composés représentés par la formule (V) :



dans laquelle :

- 15 - R⁵, R⁶ et R⁷ représentent chacun indépendamment hydrogène ou un groupe aliphatique, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₁₂, tel que méthyle, éthyle et propyle ; et
- R⁸ représente un reste aliphatique ou un reste
- 20 aromatique, éventuellement substitué par exemple par OH,
- les composés représentés par la formule (VI) :



dans laquelle :

- R⁹, R¹⁰ et R¹¹ représentent chacun indépendamment
- 30 hydrogène ou un groupe aliphatique, de préférence un groupe alkyle en C₁-C₁₂, tel que méthyle, éthyle et propyle ; et
- R¹² est un reste n-valent d'un polyol organique ;
- n est un entier de 2 à 6 ;
- 35 - la N-vinyl pyrrolidone, le N-vinyl imidazole, la 2-vinyl pyridine, le N-vinylcarbazole, le N-vinyl

caprolactame, le para-méthoxystyrène, l'isoeugénol, le 4-propénylanisole, le 4-vinylbutoxy carbonate de monobutyle, le 4-propényl butoxycarbonate de monobutyle, le N-vinyl-formamide et ses dérivés.

5 Comme composés de formule (V) préférés, on peut citer les vinyl éthers monofonctionnels, en particulier le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isobutyl vinyl éther, l'octadécyl vinyl éther, le 4-hydroxybutyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther.

10 Comme composés de formule (VI) préférés, on peut citer les vinyl éthers polyfonctionnels, en particulier ceux obtenus d'une manière connue à partir d'un diol organique di-, tri- ou tétra-fonctionnel, d'acétylène et d'un catalyseur basique sous haute pression. En particulier, on
15 peut mentionner le triéthylène glycol divinyl éther, le tripropylène glycol divinyl éther, le diéthylène glycol divinyl éther, le 1,4-butanediol divinyl éther, le tétraéthylène glycol divinyl éther, le cyclohexanediméthanol divinyléther, le bis(4-vinylxybutyl)succinate, le bis(4-
20 vinyloxyméthylcyclohexylméthyl)glutarate, le 1,3-benzènedicarboxylique acide, bis[4-(éthényloxy)butyl]-ester.

Le rapport du nombre de doubles liaisons du ou des composés riches en électrons (B) sur le nombre de doubles
25 liaisons du ou des composés appauvris en électrons (A) et le cas échéant (A') est généralement compris entre 1:5 et 5:1, préférentiellement entre 0,8:1 et 1 :0,8.

Comme indiqué, le choix des composés (A) de l'invention permet de se passer complètement de l'emploi des
30 photoinitiateurs et photosensibilisateurs traditionnels.

On peut cependant envisager dans certaines applications d'utiliser des photoinitiateurs et photosensibilisateurs; dans ce cas, les concentrations de ces derniers sont plus faibles que celles couramment
35 utilisées.

A titre d'exemples de photoinitiateurs, on peut citer :

- les α -dicétones, comme le benzile et le diacétyle ;
- les acyloïnes, comme la benzoïne ;
- les acyloïn éthers, comme le benzoïn méthyl éther, le benzoïn éthyl éther, le benzoïn isopropyl éther et le benzoïn isobutyl éther ;
- 5 - les thioxanthonnes, comme la thioxanthone, la 2,4-diéthylthioxanthone, l'acide thioxanthone-1-sulfonique, l'isopropyl-thioxanthone-4 sulfonique, l'isopropylthioxanthone et la 2-chlorothioxanthone ;
- 10 - les benzophénones, comme la benzophénone, la 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone, la 4,4'-diéthylaminobenzophénone, la cétone de Mischler ;
- 15 - les propiophénones, comme la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, la 4'-isopropyl-2-hydroxy-2-méthyl-propiophénone ;
- 20 - les acétophénones, comme l'acétophénone, la p-diméthyl-aminoacétophénone, l' α,α' -diméthoxyacétoxyacétophénone, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, la p-méthoxy-acétophénone, la 2-méthyl-[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholino-1-propanone, la 2,2-diéthoxyacétophénone, la 4'-phénoxy-2,2-dichloroacétophénone, la 2-benzyl-2-N,N-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-butanone-1, la 2,2-diméthoxy-2-phényl-acétophénone, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone ;
- 25 - les quinones, comme l'antraquinone, la 2-éthyl-anthraquinone, la 2-chloroanthraquinone, la 1,4-naphto-quinone ;
- 30 - les alpha-hydroxyarylcétones, comme la 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone ;
- 35 - les composés halogénés, tels que le chlorure de phénacyle, la tribromométhylphénylsulfone, la tris(trichlorométhyl)-s-triadine ;
- les peroxydes comme le peroxyde de di-t-butyle ; et
- d'autres composés comme le benzile diméthyl cétal ; le N,N-diméthylaminobenzoate d'isoamyle, le N,N-diméthylaminobenzoate d'éthyle, le benzoïn

benzoate, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl propanone, l' α -acyloxime ester.

Ces composés peuvent être utilisés soit individuellement en tant que photoinitiateur, soit sous la
5 forme d'un mélange d'au moins deux d'entre eux en tant que système photoinitiateur. Par ailleurs, au photoinitiateur ou au système photoinitiateur, peut être associé au moins un agent photoactivateur.

Les compositions selon l'invention peuvent en
10 outre comprendre au moins l'un parmi un diluant réactif monomère ou oligomère, un solvant ou diluant non réactif, et un additif usuel tel qu'un pigment.

*réactif
diluants
rachetés*

Comme diluant réactif monomère ou oligomère, on
peut citer des monomères vinyliques, tels que l'acétate de
15 vinyle, le styrène, le vinyl toluène, le divinyl benzène ; des esters acryliques et méthacryliques, tels que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de
20 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de glycidyle, le di(méth)acrylate d'éthylène glycol, le (di)méthacrylate de diéthylène glycol, le di(méth)acrylate de tétraéthylène glycol, le di(méth)acrylate de glycérol, le tri(méth)acrylate de
25 glycérol, le di(méth)acrylate de 1,3-propylène glycol, le di(méth)acrylate de dipropylène glycol, le di(méth)acrylate de tripropylène glycol, le di(méth)acrylate de 1,4-butanediol, le tri(méth)acrylate de 1,2,4-butanetriol, le di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, le di(méth)acrylate
30 de 1,4-cyclohexanediol, le di(méth)acrylate de 1,4-benzènediol, le tétra(méth)acrylate de pentaérythritol, le di(méth)acrylate de 1,5-pentanediol, le di(méth)acrylate de triméthylolpropane, le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane, le 2,2-diméthyl-3-hydroxypropyl-2,2-
35 diméthyl-3-hydroxypropionate, le (méth)acrylate d'isobornyle et le (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle ; des (méth)acrylates issus de glycidyl éthers aromatiques tels

que le bisphénol A - diglycidyl éther et de glycidyl éthers aliphatiques tels que le butanediol diglycidyl éther, des exemples spécifiques de ceux-ci comprenant le 1,4-butanediol diglycidyléther di(méth)acrylate, le bisphénol A - diglycidyléther di(méth)acrylate et le néopentylglycol diglycidyléther di(méth)acrylate ; et des amides acryliques ou méthacryliques tels que le (méth)acrylamide, le diacétone (méth)acrylamide, le N(bêta-hydroxyéthyl) (méth)acrylamide, le N,N-bis(bêta-hydroxyéthyl) (méth)acrylamide, le méthylène bis(méth)acrylamide, le 1,6-hexaméthylène bis(méth)acrylamide, le diéthylènetriamine tris(méth)acrylamide, le bis(gamma-(méth)acrylamidepropoxy) éthane et le bêta-(méth)acrylamide éthylacrylate.

Comme solvant ou diluant non réactif, on peut citer l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le méthoxypropanol, l'isopropanol, la méthyl éthyl cétone, l'acétone.

Les pigments sont notamment le bleu de phthalocyanine et le dioxyde de titane.

On peut également placer la composition sous la forme d'une émulsion dans l'eau ou d'une dispersion dans l'eau.

Si on le désire, les compositions de la présente invention sont stabilisées. La stabilisation de la formulation est réalisée à l'aide d'un ou de plusieurs inhibiteurs de polymérisation radicalaire mis en oeuvre dans les quantités classiques et choisis notamment parmi les inhibiteurs de type phénolique, les quinones, la phénothiazine et ses dérivés, les composés porteurs de radicaux nitroxyles, les amines à encombrement stérique, les composés nitro aromatiques, les composés à fonction nitroso ou N-nitroso, les phosphites, les thioéthers. Comme exemples d'inhibiteurs de type phénolique, on peut citer entre autres l'hydroquinone, l'éther monométhylrique de l'hydroquinone, l'ortho tertibutyl phénol, le 2,6-ditertibutylphénol, le 2,6-ditertibutyl paranitroso

water
après dispersion
touching

additives

phénol, le paracrésol, le 2,6-ditertiobutyl paracrésol et le 2,6-ditertiobutyl paraméthoxy phénol.

La présente invention porte également sur un procédé de revêtement comprenant l'application sur un substrat d'un film d'une composition polymérisable et/ou réticulable par la lumière ultraviolette ou visible telle que définie ci-dessus et le durcissement de ladite composition par exposition dudit film à la lumière ultraviolette ou visible. En particulier, on conduit le durcissement de ladite composition jusqu'à un état non poisseux.

Les compositions de revêtement selon l'invention peuvent être appliquées sur les substrats les plus divers : bois, papier, panneaux d'agglomérés, panneaux de particules, métaux, métaux revêtus d'un primaire, verre, matières plastiques, matières plastiques métallisées. L'application du film de composition sur le substrat peut être effectuée par immersion, pulvérisation, revêtement au rouleau, machine à rideau, etc.

Lorsque les compositions de revêtement sont destinées à être durcies par la lumière ultraviolette, on utilise n'importe quelle source appropriée qui émet une lumière ultraviolette ayant une longueur d'onde de 180-400 nm, telle que arcs de mercure, arcs de carbone, lampes à mercure basse pression ou moyenne pression ou haute pression, arcs à plasma à écoulement rotationnel et diodes électroluminescentes à lumière ultraviolette. La puissance de ces lampes à longs tubes est de l'ordre de 80-240 watts par cm de longueur de tube. Généralement, on fait se déplacer le substrat revêtu d'un film mince de la composition au-dessous d'une ou plusieurs des lampes précitées, à une vitesse comprise entre 1 et 300 mètres par minute.

Des lampes appropriées pour conduire cette polymérisation sans promoteur de photodurcissement sont, par exemple, les lampes F300 Bulb D ou H, F450 Bulb D, F600 Bulb D ou H ou Excimer, commercialisées par la Société FUSION.

curry

*Wood
Substrate
treating*

Adhesive

*curry
sources*

La présente invention porte également sur les compositions polymérisées et/ou réticulées obtenues par réticulation des compositions telles que définies ci-dessus, ainsi que sur les substrats revêtus par un film durci obtenu

5 par durcissement d'une composition polymérisable et/ou réticulable par la lumière ultraviolette ou visible telle que définie ci-dessus.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

10 Exemple de synthèse 1

A une solution refroidie à 5°C d'anhydride maléique (1 mole) dans l'acétone (200 ml), on ajoute lentement 1 mole d'isopropanolamine. Après avoir agité le mélange pendant 2 h à température ambiante, on évapore

15 l'acétone. On ajoute alors 600 ml de toluène et 4 moles d'anhydride maléique. On porte au reflux (110°C) pendant 4 h, puis on évapore le toluène. A 30 g du mélange obtenu, on ajoute 14,7 g de propylèneglycol, 200 ppm d'hydroquinone et 15 ppm de naphténate de cuivre. On chauffe dans un

20 premier temps à 160°C, puis à 200°C, en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant réalisée sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 60 mg KOH/g est atteint. La masse moléculaire moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par

25 GPC (étalon polystyrène), est de 1875. Le prépolymère contient 0,36 mole de fonctions maléimide par kg de résine.

Exemple de synthèse 2

A une solution refroidie à 5°C d'anhydride maléique (19,6 g) dans l'acétone (30 ml), on ajoute

30 lentement 15 g d'isopropanolamine. Après avoir agité le mélange pendant 2h à température ambiante, on évapore l'acétone. On ajoute alors 100 ml de toluène, 78,4 g d'anhydride maléique et 0,7 g de chlorure de zinc. On porte

au reflux pendant 3h puis on évapore le toluène. A 60 g du mélange obtenu, on ajoute 32,2 g de propylène glycol, 15 ppm de naphtéate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 49 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1249. Le prépolymère contient 0,54 mole de fonctions maléimide par kg de résine.

Exemple de synthèse 3

A une solution refroidie à 5°C d'anhydride maléique (49 g) dans l'acétone (75 ml), on ajoute lentement 37,5 g d'isopropanolamine. Après avoir agité le mélange pendant 2h à température ambiante, on évapore l'acétone. On ajoute alors 250 ml de toluène, 196 g d'anhydride maléique et 8,2 g d'acétate de sodium. On porte au reflux pendant 4h puis on évapore le toluène. A 70 g du mélange obtenu, on ajoute 32,3 g de propylène glycol, 15 ppm de naphtéate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 49 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1382.

Exemple de synthèse 4

A une solution à 5°C d'anhydride maléique (1 mole) dans 200 ml d'acétone, on additionne lentement une mole de furane, puis on agite 12 h à température ambiante. On ajoute alors de l'acétone pour solubiliser totalement le produit d'addition. A la solution refroidie à 5°C, on ajoute lentement 1 mole d'isopropanolamine. Après avoir agité le mélange pendant 2 h à température ambiante, on

- évacuons l'acétone. On ajoute alors 600 ml de toluène et 4 moles d'anhydride maléique. On porte au reflux pendant 4 h, puis on évapore le solvant. A 30 g du mélange obtenu, on ajoute 15,2 g de propylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone
- 5 et 15 ppm de naphthénate de cuivre. On chauffe dans un premier temps à 160°C, puis à 200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant réalisée sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 40 mg KOH/g est atteint. La masse moléculaire
- 10 moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1951.

Exemple de synthèse 5

- La synthèse est conduite de la même manière que
- 15 dans l'exemple de synthèse 1 pour les deux premières étapes. A 110 g du mélange obtenu après évaporation du toluène, on ajoute 84,6 g de diéthylène glycol, 15 ppm de naphthénate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe alors à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la
- 20 réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 38 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1362.

25 Exemple de Synthèse 6 :

- A une solution d'anhydride maléique (0,6 mole) dans 170 ml de toluène, on ajoute 0,3 mole d'éthanolamine. La solution est chauffée pendant 2 h à 80°C. On ajoute alors 300 ml de toluène et 0,9 mole d'anhydride maléique.
- 30 On porte au reflux pendant 4 h et on évapore le solvant. On ajoute 1 mole de propylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone et 15 ppm de naphthénate de cuivre. On chauffe à 160°C puis à 200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction

est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 44 mg KOH/g est atteint. La masse moléculaire moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1248.

5 Exemple de Synthèse 7 :

On dissout 1,4 mole d'anhydride maléique dans 300 ml de chloroforme à 60°C. On arrête le chauffage, on démarre l'addition goutte à goutte de la 2-méthyl-1,5-pentaméthylène diamine (0,7 mole) et on agite pendant 10 3 heures à température ambiante après que l'addition soit terminée. Le solvant est alors évaporé. A 0,07 mole du produit de réaction obtenu, on ajoute 0,21 mole d'anhydride maléique, 50 ml de toluène, on porte au reflux pendant 4 h puis on évapore le solvant. A 35 g du mélange obtenu, on 15 ajoute 15,4 g de propylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone et 15 ppm de naphtéate de cuivre. On chauffe à 160°C puis à 200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 58 mg KOH/g est 20 atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1308. Le prépolymère contient 1,20 mole de fonctions maléimide par kg de résine.

Exemple de synthèse 8

25 A une solution à 60°C de 117,1 g de valine dans 150 ml de THF, on ajoute lentement 98 g d'anhydride maléique dissous dans 50 ml de THF. Après 7h d'agitation à 60°C, on évapore le solvant. A 20,3 g du mélange obtenu, on ajoute 27,7 g d'anhydride maléique, 150 ml de toluène, on porte au 30 reflux pendant 4h puis on évapore le solvant. A 44,0 g du mélange obtenu, on ajoute 25,6 g de propylène glycol, 15 ppm de naphtéate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la

fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 36 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1438.

Exemple de Synthèse 9 :

La synthèse est conduite de la même manière que dans l'Exemple de Synthèse 1 pour les deux premières étapes. A 300 g du mélange obtenu après évaporation du toluène, on ajoute 75 g de propylène glycol, 104,7 g de diéthylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone et 15 ppm de naphtéate de cuivre. On chauffe alors à 180°C puis à 200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 45 mg KOH/g est atteint. La masse moléculaire moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 2689.

Exemple de Synthèse 10 :

A une solution refroidie à 5°C d'anhydride maléique (0,26 mole) dans l'acétone (50 ml), on ajoute lentement 0,26 mole d'isopropanolamine. Après avoir agité le mélange pendant 2 h à température ambiante, on évapore l'acétone. On ajoute 150 ml de toluène et 1,04 mole d'anhydride succinique. On porte au reflux pendant 4 h puis on évapore le toluène. On ajoute 0,82 mole de propylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone et 15 ppm de naphtéate de cuivre. On chauffe à 160°C puis à 200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction était conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 60 mg KOH/g est atteint. La masse moléculaire moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1166.

Exemple de Synthèse 11

A une solution refroidie à 5°C d'anhydride maléique (0,5 mole) dans 100 ml d'acétone, on additionne lentement 0,5 mole d'isopropanolamine. Après avoir agité le
5 mélange pendant 2 heures à température ambiante, on évapore l'acétone. On ajoute alors 300 ml d'éthanol, on porte au reflux pendant 4 heures et on évapore l'éthanol. A 66 g du produit obtenu on ajoute 15,7 g d'anhydride maléique, 12,8 g de propylène glycol, 15 ppm de naphténate de cuivre et
10 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 40 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC
15 (étalon polystyrène) est de 1451.

Exemple de synthèse 12

A 18,4 g d'anhydride maléique à 65°C, on ajoute lentement 2,82 g d'isopropanolamine puis on porte à 100°C pendant 2h. On ajoute alors 11 g de propylène glycol, 15 ppm
20 de naphténate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone et on chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 48 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère
25 résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1857.

Exemple de synthèse 13

A 36,75 g d'anhydride de maléique à 65°C, on ajoute lentement 5,63 g d'isopropanolamine. On porte le
30 mélange à 80°C pendant 1h, à 100°C pendant 1h et à 120°C pendant 2h. On ajoute alors 20,8 g de propylène glycol, 15 ppm de naphténate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone et on

- chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 58 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère
- 5 résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1313. Le prépolymère contient 0,49 mole de fonctions maléimide par kg de résine.

Exemple de synthèse 14

- A 24,5 g d'anhydride maléique à 65°C, on ajoute
- 10 15 ppm de naphthénate de cuivre, 200 ppm d'hydroquinone puis lentement 3,75 g d'isopropanolamine. On porte à 80°C pendant 30 mn, à 100°C pendant 1h puis à 120°C pendant 1h. On ajoute alors 30,7 g de 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol et on
- 15 chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 38 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1555.

Exemple de synthèse 15

- A 98 g d'anhydride maléique à 60°C, on ajoute lentement 15 g d'isopropanolamine. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe pendant 2 h à 120°C. A 60,5 g du mélange obtenu on ajoute 37 g de propylèneglycol, 15 ppm de
- 25 naphthénate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe à 180°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 12 mg de KOH/g est atteint. A 23,7 g du polymère obtenu porté à 115°C, on
- 30 ajoute 1,36 g de phényl glycidyl éther et 25 mg de chlorure de benzyltriéthylammonium. Après 2 h d'agitation à 130°C, le prépolymère présente un indice d'acide de 1,5 mg KOH/g.

Exemple de synthèse 16

- A 31,3 g du prépolymère préparé à l'Exemple de synthèse 15 (présentant un indice d'acide de 12 mg KOH/g) on ajoute, à 105°C, 1,55 g d'allylglycidyléther. On monte progressivement la température de 105 à 140°C sur une durée de 2h45mn. Le prépolymère obtenu présente alors un indice d'acide de 2 mg KOH/g.

Exemple de Synthèse 17

- A un mélange à 60°C d'anhydride maléique (24,5 g) et de propylène glycol (14,6 g) contenant 15 ppm de napténate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone, on ajoute 3,75 g d'isopropanolamine. On chauffe alors à 160 puis 200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée pour un indice d'acide de 45 mg KOH/g. La masse moyenne en nombre du prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1319. Le prépolymère contient 0,48 mole de fonctions maléimide par kg de résine.

Exemple de synthèse 18

- A 98 g d'anhydride maléique à 60°C, on ajoute lentement 15 g d'isopropanolamine. On porte à 80°C pendant 30 mn, à 100°C pendant 30 mn puis à 120°C pendant 1h. A 111 g du mélange obtenu on ajoute 108,3 g de propylèneglycol, 15 ppm de napténate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. On chauffe à 180-200°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 24 mg KOH/g est atteint. A 30 g du mélange obtenu, on ajoute 3,5 g de triméthylhexaméthylène diisocyanate et on chauffe pendant 2 h à 70°C. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'hydroxyle de 160 mg KOH/g est atteint. La masse moyenne en nombre du prépolymère

résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène), est de 1534.

Exemple de synthèse 19

- A 36,7 g d'anhydride de maléique à 60°C, on ajoute
5 lentement 4,58 g d'éthanolamine. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe pendant 2 h à 120°C. On ajoute alors 24,88 g d'éthylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone et 100 ppm d'un catalyseur d'estérification à base d'étain. On chauffe à 180°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la
10 réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée lorsqu'un indice d'acide de 2 mg de KOH/g est atteint. A 100 g du polymère obtenu porté à 140°C, on ajoute 1,5 équivalent par fonction acide carboxylique résiduel d'un époxy monofonctionnel ainsi qu'un catalyseur de
15 la réaction époxy/acide carboxylique. Après 0,5 h à 140°C, on obtient un prépolymère présentant un indice d'acide inférieur à 0,5 mg KOH/g et une masse moyenne en nombre (déterminée par GPC, étalon polystyrène) de 1100. Le prépolymère contient 0,46 mole de fonction maléimide par kg
20 de résine.

Exemple de Synthèse 20

- A une solution refroidie à 5°C d'anhydride maléique (1 mole) dans l'acétone (200 ml), on ajoute lentement 1 mole d'isopropanol amine. Après avoir agité le
25 mélange pendant 2 h à température ambiante, on évapore l'acétone. On ajoute alors 600 ml de toluène et 4 moles d'anhydride maléique. On porte au reflux pendant 4 h puis on évapore le toluène. A 25 g du mélange obtenu, on ajoute 40,2 g de polyoxypropylène diamine, 20 ml de xylène, 300 ppm
30 d'hydroquinone et on chauffe à 180°C en éliminant l'eau de condensation, la fin de la réaction étant conduite sous pression réduite. La réaction est arrêtée pour un indice d'acide de 69 mg KOH/g. La masse moyenne en nombre du

prépolymère résultant, déterminée par GPC (étalon polystyrène) est de 1063.

Dans tous les exemples de synthèse 1 à 20, la RMN ^{13}C a permis de mettre en évidence la présence de groupements maléimide.

Dans tous les exemples d'application qui suivent, sauf indication contraire, les formulations sont appliquées sur verre à l'aide d'une barre "K hand coater" de manière à obtenir un film d'une épaisseur de 12 μm . Lorsque le durcissement est effectué par la lumière ultraviolette, la lampe utilisée sauf indication contraire est une lampe F450 (H-bulb) de puissance 120 W/cm commercialisée par la Société FUSION. La dureté est mesurée après 24 h à température ambiante.

15 Exemple d'Application 1 :

A 67,05 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 1, on ajoute 32,95 g de butanedioldivinyléther (BDVE). Un film présentant une dureté crayon de H est obtenu après 1 passage sous la lampe à 54 m/mn. 4 passages à 35 m/mn conduisent à une dureté de 3H.

Exemple d'Application 2 :

A 58,8 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 1, on ajoute 41,2 g de triéthylène glycoldivinyléther (Rapicure® DVE-3, ISP). Un film présentant une dureté crayon de 4H est obtenu après 4 passages sous la lampe à 35 m/mn.

Exemple d'Application 3 :

A 60,3 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 1, on ajoute 29,7 g de BDVE et 10 g de

triméthylolpropanetriacrylate (SR351). Un film présentant une dureté crayon de 3H est obtenu après 2 passages sous la lampe à 35 m/mn.

Exemple d'Application 4 :

5 A 67,05 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 4, on ajoute 32,95 g de BDVE. Un film présentant une dureté crayon de 3H est obtenu après 2 passages sous la lampe à 35 m/mn. 4 passages à 35 m/mn conduisent à une dureté de 5H.

10 Exemple d'Application 5 :

 A 67,3 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 6, on ajoute 32,7 g de BDVE. Un film présentant une dureté crayon de 2H est obtenu après 2 passages sous la lampe à 100 m/mn. 2 passages à 54 m/mn conduisent à une
15 dureté de 3H.

Exemple d'Application 6 :

 A 62,1 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 6, on ajoute 32,9 g de BDVE et 20 g de N-phényl maléimide. Un film présentant une dureté crayon de 3H est
20 obtenu après 1 passage sous la lampe à 35 m/mn.

Exemple d'Application 7 :

 A 68,1 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 7, on ajoute 31,9 g de BDVE. Un film présentant une dureté crayon > 7H est obtenu après 2 passages sous la
25 lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application 8 :

A 69 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 9, on ajoute 31 g de BDVE. Un film présentant une
dureté crayon de 3H est obtenu après 1 passage sous la lampe
5 à 35 m/mn.

Exemple d'Application 9 :

A 61 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 9, on ajoute 39 g de DVE-3. Un film présentant une
dureté crayon de HB est obtenu après 4 passages sous la
10 lampe à 35 m/mn.

Exemple d'Application 10 :

A 59,7 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 17, on ajoute 15,3 g de BDVE et 25 g de
triméthylolpropane triacrylate (SR 351). Un film présentant
15 une dureté crayon de 5B est obtenu après 7 passages sous la
lampe à 10 m/mn.

Exemple d'Application 11 :

A 69,5 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 15, on ajoute 30,5 g de BDVE. Un film présentant
20 une dureté crayon de H est obtenu après 1 passage sous la
lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application 12 :

A 67,3 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 11, on ajoute 32,7 g de BDVE. Un film présentant
25 une dureté crayon de 3H est obtenu après 2 passages sous la
lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application 13 :

A 75,8 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 17, on ajoute 24,2 g de BDVE. Un film présentant
une dureté crayon de 4H est obtenu après 4 passages sous la
5 lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application 14 :

A 67 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 1, on ajoute 33 g de BDVE, 0,5 g de Darocure® 1173
et 0,5 g d'Irgacure® 186. Un film présentant une dureté
10 crayon de 4H est obtenu après 1 passage sous la lampe à
54 m/mn.

Exemple d'Application 15 :

A 67,3 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 6, on ajoute 32,7 g de BDVE et 0,1 g de Darocure®
15 1173. Un film présentant une dureté crayon de 4H est obtenu
après 2 passages sous la lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application 16 :

A 67,3 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 6, on ajoute 32,7 g de BDVE et 1,0 g de Darocure®
20 1173. Un film présentant une dureté crayon de 3H est obtenu
après 1 passage sous la lampe à 100 m/mn.

Exemple d'Application 17 :

A 70 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 6, on ajoute 30 g d'hexanediol diacrylate (SR238)
25 et 0,5 g de Darocure® 1173. Un film présentant une dureté
crayon de HB est obtenu après 3 passages sous la lampe à
54 m/mn.

Exemple d'Application 18 :

A 69 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 9, on ajoute 31 g de BDVE, 0,5 g de Darocure® 1173 et 0,5 g d'Irgacure® 184 (Ciba-Geigy). Un film présentant une dureté crayon de 4H est obtenu après 2 passages sous la lampe à 100 m/mn.

Exemple d'Application 19 :

A 69 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 9, on ajoute 31 g de BDVE et 1 g de Darocure® 1173 (Ciba-Geigy). Un film présentant une dureté crayon de H est obtenu après 2 passages sous la lampe à 100 m/mn.

Exemple d'Application 20 :

A 66,2 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 9, on ajoute 29,8 g de BDVE, 1 g de Darocure® 1173, 4 g de benzophénone et 1 g d'amine acrylée (CN 386). Un film présentant une dureté crayon de 2H est obtenu après 2 passages sous la lampe à 100 m/mn.

Exemple d'Application 21 :

A 59,7 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 17, on ajoute 15,3 g de BDVE, 25 g de triméthylolpropane triacrylate (SR 351) et 2 g de Darocure® 1173. Un film présentant une dureté crayon de 2B est obtenu après 1 passage sous la lampe à 10 m/mn.

Exemple d'Application 22

A 37,3 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de synthèse 1, on ajoute 53,2 g de triéthylèneglycol divinyl éther et 9,5 g de pigment jaune diarylide 13. La formulation est appliquée à l'aide d'une barre "K handcoater"

sous la forme d'un film de 6 μm d'épaisseur et la réticulation est effectuée à l'aide d'une lampe moyenne Hg/Xe de puissance 80 watts/cm. Un film sec parfaitement réticulé est obtenu après 4 passages sous la lampe à 30 m/mn.

5 Exemple d'Application 23

Un résultat identique à l'Exemple 22 est obtenu en utilisant comme pigment le bleu de phtalocyanine (forme β).

Exemples d'Application Comparatifs :

- Les cinq exemples comparatifs ci-après ont été
- 10 réalisés avec une résine polyester insaturée obtenue par estérification à 200°C sous pression atmosphérique puis sous pression réduite (200 mbars) d'un mélange contenant 24,5 g d'anhydride maléique, 20,9 g de propylèneglycol, 15 ppm de naphténate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. La résine
- 15 obtenue présente un indice d'acide de 45 mg KOH/g et une masse moyenne en nombre déterminée par GPC (étalon polystyrène) de 1913.

Exemple d'Application Comparatif 1 :

- A 69 g de la résine polyester obtenue ci-dessus,
- 20 on ajoute 31 g de BDVE. Un film présentant une dureté crayon de 4H est obtenu après 9 passages sous la lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application Comparatif 2 :

- A 58,1 g de la résine polyester obtenue ci-dessus,
- 25 on ajoute 31,5 g de BDVE et 10,4 g de N-phénylmaléimide. Un film présentant une dureté crayon de H est obtenu après 10 passages sous la lampe à 100 m/mn. 6 passages à 54 m/mn conduisent à une dureté de H.

Exemple d'Application Comparatif 3 :

A 56,5 g de la résine polyester obtenue ci-dessus, on ajoute 30,6 g de BDVE et 12,9 g de N-cyclohexylmaléimide. Un film présentant une dureté crayon de 3H est obtenu après
5 6 passages sous la lampe à 100 m/mn.

Exemple d'Application Comparatif 4 :

A 69 g de la résine polyester obtenue ci-dessus, on ajoute 31 g de BDVE et 0,1 g de Darocure® 1173. Un film présentant une dureté crayon de 3H est obtenu après
10 4 passages sous la lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application Comparatif 5 :

A 58,1 g de la résine polyester obtenue ci-dessus, on ajoute 31,5 g de BDVE, 10,4 g de N-phénylmaléimide et 1 g de Darocure® 1173. Un film présentant une dureté crayon de
15 3H est obtenu après 5 passages sous la lampe à 35 m/mn.

Les deux exemples comparatifs ci-après ont été réalisés avec une résine polyester insaturée obtenue par estérification à 200°C sous pression atmosphérique puis sous
20 pression réduite (200 mbars) d'un mélange contenant 50 g d'anhydride maléique, 21,3 g de propylèneglycol, 29,7 g de diéthylèneglycol, 15 ppm de napténate de cuivre et 200 ppm d'hydroquinone. La résine obtenue présente un indice d'acide
25 GPC (étalon polystyrène), de 1070.

Exemple d'Application Comparatif 6 :

A 71,7 g de la résine obtenue ci-dessus, on ajoute 28,3 g de BDVE. Après 8 passages sous la lampe à 35 m/mn,

on obtient un film collant qui présente une dureté crayon < 6B.

Exemple d'Application Comparatif 7 :

- 5 A 64,1 g de la résine obtenue ci-dessus, on ajoute
 5 35,9 g de DVE-3. Après 11 passages sous la lampe à 35 m/mn,
 on obtient un film collant qui présente une dureté crayon
 < 6B.

- Dans le Tableau I ci-après, sont indiquées les
 doses UV minimales en J/cm^2 (mesurées à l'aide d'un
 10 radiomètre UV Power Puck de la Société EIT) pour obtenir un
 film non collant dans le cas de certains Exemples
 d'Application de l'invention et des Exemples d'Application
 Comparatifs qui leur correspondent.

Tableau I

15	Prépolymère à fonctions maléimide			Prépolymère non fonctionnalisé		
	Exemple d'Applica- tion n°	Dose UV (J/cm^2)	Dureté	Exemple d'Applica- tion comparatif n°	Dose UV (J/cm^2)	Dureté
20	1 ou 11	0,19	H	1	1,71	4H
				2	1,14	H
				3	0,77	3H
	15	0,38	4H	4	0,76	3H
	16	0,128	3H	5	1,43	3H
	8	0,29	3H	6	2,30	<6B
	9	1,15	HB	7	3,16	<6B

- 25 Exemple d'Application 24 :

A 67,9 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
 synthèse 19, on ajoute 32,1 g de DVE-3. Un film présentant
 une dureté crayon de HB est obtenu après 4 passages sous la

lampe à 20 m/mn. Cinq passages à 8 m/mn conduisent à une dureté crayon de 2H.

Exemple d'Application 25 :

5 A 67,9 g du prépolymère obtenu à l'Exemple de
synthèse 19, on ajoute 32,1 g de DVE-3, 0,5 g de Darocure®
1173 et 0,5 g d'Irgacure® 184. Un film présentant une
dureté crayon de 4H est obtenu après 2 passages sous la
lampe à 54 m/mn.

10 Les quatre exemples comparatifs 8 à 11 ci-après
ont été réalisés avec le polymère dont la préparation est
décrite ci-dessous.

Un mélange constitué de 49 g d'anhydride maléique,
42,5 g d'éthylène glycol, 200 ppm d'hydroquinone et 1000 ppm
d'un catalyseur d'estérification à base d'étain est
15 progressivement porté à 200°C. L'eau de condensation est
éliminée d'abord à pression atmosphérique puis sous pression
réduite. La résine obtenue présente un indice d'acide de
1 mg KOH/g.

20 A 61 g de cette résine, on ajoute 1,5 équivalent
par fonction acide carboxylique résiduelle d'un époxy
monofonctionnel ainsi qu'un catalyseur de la réaction
époxy/acide carboxylique. Après 0,5 h à 140°C, on obtient
un prépolymère qui présente un indice d'acide inférieur à
0,5 mg KOH/g et une masse moyenne en nombre (déterminée par
25 GPC, étalon polystyrène) de 1000.

Exemple d'Application Comparatif 8 :

A 62,4 g du prépolymère comparatif obtenu ci-
dessus, on ajoute 37,6 g de DVE-3. Un film sec présentant
une dureté crayon de 2B est obtenu après 15 passages sous la
30 lampe à 20 m/mn. Cinq passages à 8 m/mn conduisent à une
dureté crayon < 7B.

Exemple d'Application Comparatif 9 :

A 62,4 g du prépolymère comparatif obtenu ci-dessus, on ajoute 37,6 g de DVE-3, 0,5 g de Darocure® 1173 et 0,5 g d'Irgacure® 184. Un film présentant une dureté crayon de 4H est obtenu après 4 passages sous la lampe à 54 m/mn.

Exemple d'Application Comparatif 10 :

A 54,3 g du prépolymère comparatif obtenu ci-dessus, on ajoute 38,3 g de DVE-3 et 7,4 g de N-hydroxyéthyl maléimide. Un film présentant une dureté crayon de 4B est obtenu après 11 passages sous la lampe à 20 m/mn. Cinq passages à 8 m/mn conduisent à une dureté crayon de 2B.

Exemple d'Application Comparatif 11 :

A 54,3 g du prépolymère comparatif obtenu ci-dessus, on ajoute 38,3 g de DVE-3, 7,4 g de N-hydroxyéthyl maléimide, 0,5 g de Darocure® 1173 et 0,5 g d'Irgacure® 184. Un film présentant une dureté crayon de 4H est obtenu après 4 passages sous la lampe à 54 m/mn.

Des résultats supplémentaires sont donnés dans les Tableaux II à IV ci-après.

Tableau II : Dose UV minimum nécessaire pour obtenir un film non collant en l'absence de photoinitiateur

	Prépolymère à fonctions maléimide	Prépolymère non fonctionnalisé	Prépolymère non fonctionnalisé + Maléimide libre
Exemple d'Application n°	24	Comparatif 8	Comparatif 10
Dose UV (J/cm ²)	2	6,7	5,5

Tableau III : Caractéristiques de films obtenus par réticulation sans photoinitiateur avec la même dose UV (5 passages à 8 m/mn = 6,7 J/cm²)

		Prépolymère à fonctions maléimide	Prépolymère non fonctionnalisé	Prépolymère non fonctionnalisé + Maléimide libre
5	Exemple d'Application n°	24	Comparatif 8	Comparatif 10
	Dose UV (J/cm²)	6,7	6,7	6,7
	Dureté crayon	2H	< 7B	2B
	Résistance à l'acétone	29 s	< 1 s	< 1 s
10				

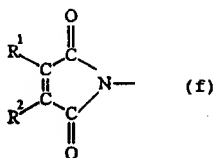
Tableau IV : Dose UV minimum nécessaire pour obtenir un film non collant en présence de 0,5% en poids de Darocure® 1173 et 0,5% en poids d'Irgacure® 184

		Prépolymère à fonctions maléimide	Prépolymère non fonctionnalisé	Prépolymère non fonctionnalisé + Maléimide libre
15	Exemple d'Application n°	25	Comparatif 9	Comparatif 11
	Dose UV (J/cm²)	0,4	0,8	0,8

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions polymérisables et/ou réticulables par la lumière ultraviolette ou visible, comprenant au moins un composé (A) contenant des doubles liaisons oléfiniques appauvries en électrons et au moins un composé (B) contenant des doubles liaisons oléfiniques enrichies en électrons, caractérisée par le fait que le ou les composés (A) sont choisis parmi les prépolymères comportant des fonctions maléimide (f) :

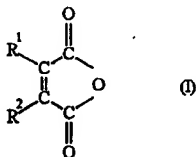
10



où R¹ et R² représentent chacun indépendamment H, alkyle en C₁-C₁₂ ou halogène,

et consistant en les produits de réaction :

- 15 • d'au moins un anhydride maléique de formule (I) :



dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus;

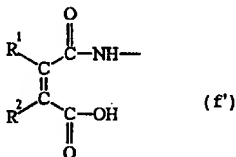
- d'au moins un composé (II) comportant au moins une fonction -NH₂ et au moins une autre fonction F choisie parmi -OH, -NH₂, -NH-, -COOH, -C(=O)-R³ ou -O-C(=O)-R³, R³

20

représentant un reste alkyle en C₁-C₅ ;

- d'au moins un composé (III) de formation de la chaîne du prépolymère par polycondensation et/ou polyaddition,

le(s) composé(s) (II) ayant d'abord réagi avec le ou les anhydrides maléiques (I) pour ouvrir les cycles anhydride
 5 maléique, avec formation de fonctions acide maléamique (f') :



- 10 lesquelles ont été ensuite au moins partiellement refermées sous l'action de la chaleur pour donner des maléimides N-substitués par des groupements fonctionnalisés par une fonction F,
- la chaîne desdits prépolymères ayant été formée par
 15 polycondensation et/ou polyaddition :
- du maléimide N-substitué formé portant la fonction F;
 - du ou des composés (III) ;
 - des produits non cyclisés portant ou non une fonction F formés en même temps que lesdits maléimides N-substitués ;
- 20 - du ou des anhydrides maléiques (I) ayant pu se trouver en excès après leur ouverture par le(s) composé(s) (II) ;
- les fonctionnalités du ou des composé(s) (III) étant
 25 choisies pour permettre la constitution de la chaîne avec le greffage desdits maléimides N-substitués sur la chaîne directement par leur fonction F lorsque celle-ci est au moins l'une parmi -OH, -NH₂, -NH- et COOH, ou bien après transestérification des fonctions F lorsque celles-ci sont
 30 -COOR³ ou -OCOR³ pour permettre la condensation ou l'addition dudit maléimide N-substitué sur la chaîne,

les fonctionnalités et proportions des composés (II) et (III) ayant été choisies de façon à exclure une gélification du milieu réactionnel.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisées par le fait que le(s) composé(s) (II) a (ont) réagi avec le(s) anhydride(s) (I) dans des conditions stoechiométriques ou sensiblement stoechiométriques ou en excès du (ou des) anhydride(s) (I) par rapport au(x) composé(s) (II).

3 - Compositions selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisées par le fait que l'anhydride de formule (I) est l'anhydride maléique.

4 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées par le fait que le composé (II) est choisi parmi les composés des formules $\text{H}_2\text{N-A-OH}$, $\text{H}_2\text{N-A-COOH}$, $\text{H}_2\text{N-A-COOR}^3$, $\text{H}_2\text{N-A-O-C-R}^3$ et $\text{H}_2\text{N-A-NH}_2$, dans

O

lesquelles A représente un reste alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ou un reste arylène, ces restes pouvant être interrompus par des atomes d'oxygène ou de soufre, ou par des groupements $-\text{NR}^4-$, R^4 représentant hydrogène ou alkyle.

5 - Compositions selon la revendication 4, caractérisées par le fait que le composé (II) est choisi parmi :

- les aminoalcools, tels que l'éthanolamine, la propanolamine, l'isopropanolamine, le 2-(2-aminoéthoxy)-éthanol, la N-(2-aminoéthyl)éthanolamine ;
- les aminoacides, tels que la valine, l'acide p-amino-benzoïque, l'alanine, l'acide 2-aminohexanoïque, l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 7-aminoheptanoïque, l'acide 2-aminoisobutyrique ;
- les esters méthyliques ou éthyliques des aminoacides ci-dessus ;
- les esters des acides carboxyliques en $\text{C}_2\text{-C}_5$, tels que l'acide acétique, avec les aminoalcools ci-dessus ;

- les diamines, telles que l'éthylènediamine, la 2-méthyl-1,5-pentaméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la 5-méthyl-
5 nonaméthylènediamine, la décaméthylènediamine, l'isophoronediamine, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-amino-5-éthylcyclohexyl)méthane, le 1,2-bis(4-aminocyclohexyl)éthane, le 2,2'-bis(4-amino-
10 cyclohexyl)propane, le 2,2'-bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)propane, la 4,7-dioxadécane-1,10-diamine, la 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine, la 4,7,10-trioxa-tridécan-1,13-diamine ; et
 - les di- ou triamines polyoxyéthylénées et/ou
15 polyoxypropylénées ;
- ainsi que des composés trifonctionnels tels que la L-sérine, l'acide 3-hydroxy 4-amino benzoïque et l'acide 3-amino 4-hydroxy benzoïque et d'autres triamines telles que la N-(2-aminoéthyl)-1,2-éthanediamine et la N-(3-aminopropyl)-1,3-
20 propanediamine.

6 - Compositions selon l'une des revendication 1 à 5, caractérisées par le fait que, lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est -OH, -NH₂ ou -NH-, les composés (III) sont :

- 25 - au moins un polyacide et/ou au moins un anhydride cyclique ; et
- au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou polyfonctionnel, une polyamine et un polyisocyanate ;
ou
- 30 - au moins un polyisocyanate ; et
- éventuellement au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou polyfonctionnel, un polyacide et/ou un anhydride cyclique et une polyamine.

7 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées par le fait que, lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est $-COOH$, les composés (III) sont :

- 5 - au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou polyfonctionnel ou une polyamine ; et
- éventuellement un polyacide et/ou un anhydride cyclique ou un polyisocyanate ; ou
- au moins un polyisocyanate ; et
- 10 - éventuellement au moins l'un parmi un polyol, un époxy mono- ou polyfonctionnel, un polyacide et/ou un anhydride cyclique et une polyamine.

8 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées par le fait que, lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est $-C-O-R^3$, les composés (III) sont :

- au moins un composé permettant la transestérification, comportant une fonction $-OH$ et au moins une autre fonction choisie parmi $-OH$, $-NH-$ et $-COOH$; et
- dans le cas où cette autre fonction est $-OH$ ou $-NH-$, les composés (III) tels que définis à la revendication 6 ; et
- 25 - dans le cas où cette autre fonction est $-COOH$, les composés (III) tels que définis à la revendication 7.

9 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisées par le fait que, lorsque le maléimide N-substitué comporte une fonction F qui est $-O-C-R^3$, les composés (III) sont :

- au moins un composé permettant la transestérification, comportant une fonction acide et au moins une autre fonction choisie parmi $-OH$, $-NH-$ et $-COOH$; et
- 35

- dans le cas où cette autre fonction est -OH ou -NH-, les composés (III) tels que définis à la revendication 6 ; et
- dans le cas où cette autre fonction est -COOH, les composés (III) tels que définis à la revendication 7.

10 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les polyols en tant que composés (III) sont choisis parmi le propylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol, le triéthylène glycol, le tripropylène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le triméthylol propane, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 2-méthyl-1,3-propane diol, le 2-butyl-2-éthyl-1,3-propane diol, le 1,2-bis(hydroxyéthyl)cyclohexane, la 4'-(2-hydroxyéthoxy)-2,2-diméthyl-2-hydroxyacétophénone, le 2,2-diméthyl-3-hydroxypropyl-2,2-diméthyl-3-hydroxy propionate et le dibromonéopentylglycol, ainsi que les polyéther polyols, les polyester polyols, les polyuréthane polyols de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 200 et 1000.

11 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les composés époxy en tant que composés (III) sont choisis parmi l'épichlorhydrine, le 7-oxabicyclo[4.1.0]-heptane, le 3,4-époxy-cyclohexylméthyl 3,4-époxy-cyclohexane carboxylate, le diglycidyl éther de bisphénol A, le 1,2-époxydécane, le 3,3,3-trichloropropylène oxyde et l'allyl glycidyl éther.

12 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les polyisocyanates en tant que composés (III) sont choisis parmi le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le triméthylhexaméthylène diisocyanate, le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le pentaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, le 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-1,6-diisocyanate, le triphénylméthane-4,4',4"-triisocyanate, le

polyméthylène polyphénylisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le p-phénylène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le naphtalène-1,4-diisocyanate, le diphenylène-4,4'-diisocyanate, le 3,3'-bi-tolylène-4,4'-diisocyanate, le 1,4-cyclohexylène diméthylène diisocyanate, le xylylène-1,4-diisocyanate, le xylylène-1,3-diisocyanate, le cyclohexyl-1,4-diisocyanate et le 3,3'-diméthyl-diphénylméthane-4,4'-diisocyanate, ainsi que les prépolymères de type polyurée ou polyuréthane à terminaisons isocyanate, tels que les condensats de polyols et/ou de polyamines avec un excès de polyisocyanate ; et les polyisocyanates qui contiennent, dans leur molécule, un cycle isocyanurate et les biurets à fonctions terminales isocyanate.

13 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les polyacides en tant que composés (III) sont choisis parmi les acides maléique, fumarique, chloromaléique, citraconique, métaconique, itaconique, tétraconique, orthophtalique, isophtalique, téréphtalique, succinique, méthylsuccinique, adipique, sébacique, tétrabromophtalique, tétrachlorophtalique, glutarique, pimélique et pyromellitique.

14 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les anhydrides cycliques en tant que composés (III) sont choisis parmi l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride trimellitique, l'anhydride pyromellitique, l'anhydride tétrahydrophtalique, l'anhydride hexahydrophtalique, les anhydrides chlorés tels que l'anhydride chlorendique, l'anhydride tétrachlorophtalique et l'anhydride tétrabromophtalique, l'anhydride méthyltétrahydrophtalique, l'anhydride nadique, l'anhydride méthyl nadique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, et l'anhydride glutarique.

15 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les polyamines en tant que composés (III) sont choisies parmi l'éthylène diamine,

la 2-méthyl-1,5-pentaméthylène diamine, la triméthylhexane-1,6-diamine, l'hexaméthylènediamine, la 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylènediamine, la 5-méthyl-
5 nonaméthylène-diamine, la décaméthylènediamine, l'isophoronediamine, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-amino-5-éthylcyclohexyl)-méthane, le 1,2-bis(4-aminocyclohexyl)éthane, le 2,2'-bis(4-aminocyclohexyl)-
10 propane et le 2,2'-bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)propane.

16 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les composés (III) permettant la transestérification, comportant une fonction OH et au moins une autre fonction choisie parmi -OH, -NH- et
15 COOH, sont choisis parmi l'acide 2-hydroxybenzène acétique, l'acide parahydroxy benzoïque, l'acide métahydroxy benzoïque, l'acide 2-hydroxy 3-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 4-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 5-méthyl benzoïque, le 2-(butylamino)-éthanol, le 2-(cyclohexylamino)éthanol, le 2-
20 (phénylamino)-éthanol, la 3-hydroxypipéridine, la 4-hydroxypipéridine, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 2-butyl 2-éthyl 1,3-propanediol et le 1,2-bis(hydroxyéthyl)-
25 cyclohexane.

17 - Compositions selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisées par le fait que les composés (III) permettant la transestérification, comportant une fonction
acide et au moins une autre fonction choisie parmi -OH, -NH-
30 et -COOH, sont choisis parmi l'acide 2-hydroxybenzène acétique, l'acide parahydroxy benzoïque, l'acide métahydroxy benzoïque, l'acide 2-hydroxy 3-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 4-méthyl benzoïque, l'acide 2-hydroxy 5-méthyl benzoïque, la N-méthyl glycine, l'acide 2-méthylamino
35 benzoïque, l'acide orthophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique, l'acide pimélique,

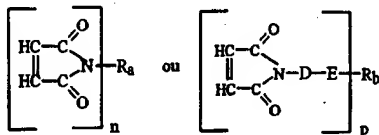
l'acide sébacique, l'acide tétrabromophtalique et l'acide tétrachlorophtalique.

18 - Composition selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisées par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) des prépolymères (A) est comprise entre 350 et 5000, notamment entre 500 et 3000.

19 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisées par le fait que les prépolymères (A) comportent 0,02 à 5 moles de groupements maléimide, notamment 0,05 à 2 moles de groupements maléimide, par kg de prépolymère.

20 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisées par le fait qu'après leur formation, les fonctions acides terminales des prépolymères (A) ont réagi avec un composé monoépoxy pour régler leur indice d'acide, en particulier à une valeur inférieure à 5 mg KOH/g.

21 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisées par le fait qu'elles comprennent en outre au moins un composé (A') choisi parmi les maléimides N-substitués de formule :



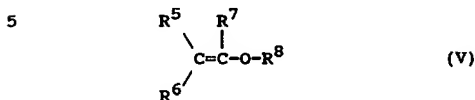
avec :

- 25 - R_a , R_b = groupement hydrocarboné mono à tétravalent, aliphatique, aromatique ou à structure mixte aliphatique-aromatique ;
- n , p = 1 à 4 ;
- D est un reste alkylène, arylène, alkylarylène ou arylalkylène ; et
- 30 - E est une liaison ester (COO ou OCO) ou une liaison uréthane (OCNH).



22 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisées par le fait que le ou les composés (B) sont choisis parmi :

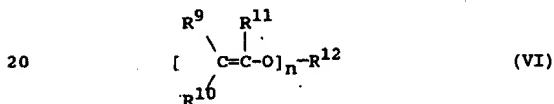
- les composés de la formule (V) :



10 dans laquelle :

- R^5 , R^6 et R^7 représentent chacun indépendamment hydrogène ou un groupe aliphatique, de préférence un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, tel que méthyle, éthyle et propyle ; et
- 15 - R^8 représente un reste aliphatique ou un reste aromatique,

- les composés représentés par la formule (VI) :



dans laquelle :

- R^9 , R^{10} et R^{11} représentent chacun indépendamment hydrogène ou un groupe aliphatique, de préférence un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, tel que méthyle, éthyle et propyle ; et
- R^{12} est un reste n-valent d'un polyol organique ;
- n est un entier de 2 à 6 ;
- 30 - la N-vinyl pyrrolidone, le N-vinyl imidazole, la 2-vinyl pyridine, le N-vinylcarbazole, le N-vinyl caprolactame, le para-méthoxystyrène, l'isoeugénol, le 4-propénylanisole, le 4-vinylbutoxy carbonate de monobutyle, le 4-propényl butoxycarbonate de monobutyle, la N-vinyl-formamide et ses dérivés.
- 35

23 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisées par le fait que le rapport du nombre de doubles liaisons du ou des composés riches en électrons (B) sur le nombre de doubles liaisons du ou des composés appauvris en électrons (A) et le cas échéant (A') est compris entre 1:5 et 5:1.

24 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisées par le fait qu'elles ne comportent pas de photoinitiateur ni de photosensibilisateur.

25 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisées par le fait qu'elles comprennent en outre au moins l'un parmi un diluant réactif monomère ou oligomère, un solvant ou diluant non réactif, et un additif usuel tel qu'un pigment.

26 - Procédé de revêtement comprenant l'application sur un substrat d'un film d'une composition polymérisable et/ou réticulable par la lumière ultraviolette ou visible telle que définie à l'une des revendications 1 à 25 et le durcissement de ladite composition par exposition dudit film à la lumière ultraviolette ou visible.

27 - Procédé de revêtement selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'on conduit le durcissement de la composition jusqu'à un état non poisseux.

28 - Compositions polymérisées et/ou réticulées obtenues par réticulation des compositions telles que définies à l'une des revendications 1 à 25.

29 - Substrats revêtus par un film durci obtenu par durcissement d'une composition polymérisable et/ou réticulable par la lumière ultraviolette ou visible, telle que définie à l'une des revendications 1 à 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/01612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G73/12 C08G59/40 C08G18/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 430 962 A (HITACHI, LTD & HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD) 8 February 1980 see claims 1-14 ---	1-29
A	DE 40 28 845 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 14 March 1991 see claims 1-10 ---	1-29
A	FR 2 476 102 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD) 21 August 1981 see claims 1-7 ---	1-29
A	DE 35 07 609 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 12 September 1985 see claims 1-11 ---	1-29
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 1997

Date of mailing of the international search report

22/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 apo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer:

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: VI Application No

PCT/FR 97/01612

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 077 840 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 4 May 1983 see claims 1-34 -----</p>	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01612

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2430962 A	08-02-80	JP 1297692 C	20-01-86
		JP 55011530 A	26-01-80
		JP 60019747 B	17-05-85
		DE 2927995 A	24-01-80
		US 4278780 A	14-07-81
DE 4028845 A	14-03-91	JP 2086766 C	02-09-96
		JP 3174433 A	29-07-91
		JP 8002938 B	17-01-96
		KR 9505314 B	23-05-95
		US 5070154 A	03-12-91
FR 2476102 A	21-08-81	JP 1473186 C	27-12-88
		JP 56115322 A	10-09-81
		JP 62048687 B	15-10-87
		DE 3105056 A	17-12-81
		GB 2070044 A, B	03-09-81
DE 3507609 A	12-09-85	US 4393188 A	12-07-83
		JP 1692356 C	27-08-92
		JP 3052769 B	13-08-91
		JP 60184520 A	20-09-85
		JP 1692357 C	27-08-92
		JP 3052773 B	13-08-91
		JP 60184521 A	20-09-85
		JP 1809443 C	10-12-93
		JP 5018854 B	15-03-93
		JP 60184522 A	20-09-85
		JP 61055121 A	19-03-86
		US 4585855 A	29-04-86
EP 77840 A	04-05-83	NONE	